

PAT-NO: JP409235493A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09235493 A

TITLE: TRANSFERABLE SELF-ADHESIVE ELECTRODEPOSITION COATING
COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN USING THE SAME

PUBN-DATE: September 9, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

DOI, YORIO

NISHIDA, REIJIRO

KAWAI, KENZABURO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANSAI PAINT CO LTD

N/A

DAINIPPON PRINTING CO LTD

N/A

APPL-NO: JP08065220

APPL-DATE: February 28, 1996

INT-CL (IPC): C09D005/44, C25D013/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transferable self-adhesive electrodeposition coating compsn. which gives a high-accuracy pattern by incorporating a hydroxylated ionized resin and a curative having specific epoxy-functional groups into the same.

SOLUTION: This compsn. is obtd. by dispersing, in water, a mixture comprising a resin having a cationic group content of 3-200mgKOH/g and a hydroxyl equivalent of 20-5,000 and a curative having at least two epoxy-functional groups formed by bonding epoxy groups to optionally bridged alicyclic groups represented e.g. by formula I to formula IV (wherein R<SB>1</SB> to R<SB>3</SB>, R<SB>5</SB> to R<SB>7</SB>, and R<SB>10</SB> and R<SB>11</SB> are each H, CH<SB>3</SB>, or C<SB>2</SB>H<SB>5</SB>; and R<SB>4</SB>, R<SB>8</SB>, and R<SB>9</SB> are each H or CH<SB>3</SB>) in the molecule. A desired pattern is formed by forming an inverse pattern comprising an electrically insulating film 2 on a conductive surface of a substrate 1, covering the surface with a release layer 3, immersing the substrate in a bath of the compsn., passing an electric current through the bath to form a self-adhesive release layer 4, placing and sticking a transfer substrate 5 onto the release layer 4, and peeling the substrate 5 together with the release layer 4 transferred thereto.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235493

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R J		C 0 9 D 5/44	P R J
C 2 5 D 13/06			C 2 5 D 13/06	B

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 17 頁)

(21)出願番号	特願平8-65220	(71)出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22)出願日	平成8年(1996)2月28日	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(72)発明者	土居 依男 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72)発明者	西田 礼二郎 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(74)代理人	弁理士 片桐 光治

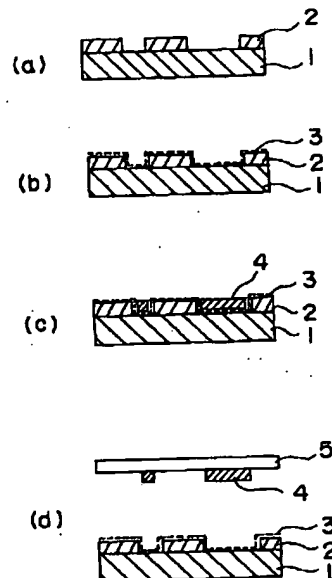
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 転写用粘着性電着塗料組成物及びこれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 粘着性電着剤の電着法と基板への転写法との組合せにより高精度のパターン形成方法及びこれに用いる粘着性電着塗料組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも1面が導電性である基板上の導電性面に電気絶縁性皮膜からなる逆パターン部を形成した電極基板を作成し、該電極基板上に導電性を阻害しない剥離層を形成した後、必要に応じて金属メッキ層を形成し、次いで特定の粘着性電着浴中に浸漬して対極との間で通電し、露出導電性面に粘着性塗膜層を形成させ、次いで転写用基板を載置密着させた後、剥離転写することによって転写用基板面に粘着性塗膜層を形成させることを特徴とするパターン形成方法及びこれに用いる粘着性電着塗料組成物。



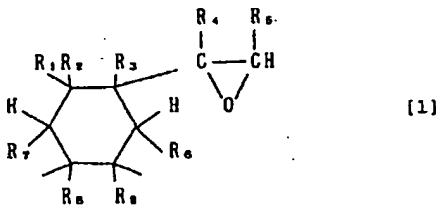
1

【特許請求の範囲】

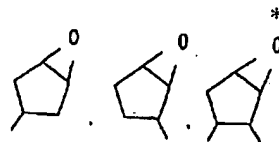
【請求項1】 水酸基及びイオン性基を含有する樹脂（A）と、脂環式骨格及び／又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均2個以上有するエポキシ基含有硬化剤（B）とを主成分として含有する熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物。

【請求項2】 硬化剤（B）におけるエポキシ基含有官能基が、下記式〔1〕～〔4〕

【化1】

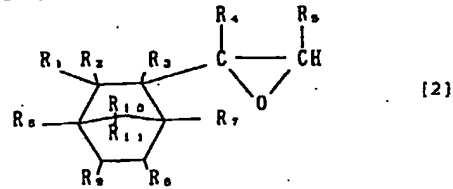


〔1〕



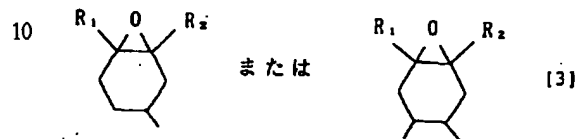
*

*【化2】



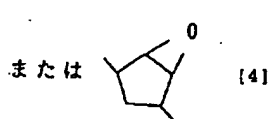
〔2〕

【化3】



〔3〕

【化4】



〔4〕

（式中、R₁、R₂、R₃、R₅、R₆、R₇、R₁₀及びR₁₁は、それぞれH、CH₃又はC₂H₅を表わし、R₄、R₈及びR₉は、それぞれH又はCH₃を表わす。）で示されるものから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 樹脂（A）におけるイオン性基がカチオン性基であり、カチオン性基の含有量が、KOH（mg/g固形分）換算で3～200、水酸基当量が20～5,000であることを特徴とする請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 （1）少なくとも一面が導電性である基板上の導電性面に電気絶縁性皮膜からなる逆パターン部を形成した電極基板を作成する工程、

（2）該電極基板上に導電性を阻害しない剥離層を形成する工程、

（3）必要に応じて、該電極基板の剥離層上に金属メッキ層を形成する工程、

（4）上記工程を経た電極基板を、前記請求項1記載の熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物の浴中に浸漬して対極との間で通電して電着することにより、導電性剥離層面上又は金属メッキ層面上に粘着性塗膜層を形成させる工程、及び

（5）転写用基板を電極基板の粘着性塗膜層形成面に載置密着させた後、剥離転写することによって転写用基板面に粘着性塗膜層及び必要に応じて金属メッキ層を形成させる工程、を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 （1）少なくとも一面が導電性である基※50

※板上の導電性面に電気絶縁性皮膜からなる逆パターン部を形成した電極基板を作成する工程、

（2）該電極基板上に導電性を阻害しない剥離層を形成する工程、

（4）上記工程を経た電極基板を、前記請求項1記載の熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物の浴中に浸漬して対極との間で通電して電着することにより、導電性剥離層面上に粘着性塗膜層を形成させる工程、及び

（5）転写用基板を電極基板の粘着性塗膜層形成面に載置密着させた後、剥離転写することによって転写用基板面に粘着性塗膜層を形成させる工程、を有することを特徴とする請求項4記載のパターン形成方法。

【請求項6】 工程（2）における剥離層が、イオン形成基を有するオルガノポリシロキサン（ポリシロキサン）の皮膜である請求項4又は5記載のパターン形成方法。

【請求項7】 （1）少なくとも一面が導電性である基板上の導電性面に電気絶縁性皮膜からなる逆パターン部を形成した電極基板を作成する工程、

（3）該電極基板上に金属メッキ層を形成する工程、

（4）上記工程を経た電極基板を、前記請求項1記載の熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物の浴中に浸漬して対極との間で通電して電着することにより、金属メッキ層面上に粘着性塗膜層を形成させる工程、及び

（5）転写用基板を電極基板の粘着性塗膜層形成面に載置密着させた後、剥離転写することによって転写用基板面に粘着性塗膜層及び金属メッキ層を形成させる工程、を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 工程（5）における転写方法が、粘着性

塗膜層及び必要に応じて金属メッキ層を、転写用基板面に密着させ加熱硬化後に剥離転写するか、又は密着させて剥離転写し、次いで硬化せしめるものであることを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項9】 請求項8記載の方法で得られた転写用基板面に転写された粘着性硬化塗膜層をエッチングレジストマスクとして転写用基板面をエッチング加工し、必要に応じて該加工後にマスク材を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、転写用粘着性電着塗料組成物及びこの組成物を用いた、基板面に転写によりパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】基板面に電子部品等の回路やマーク、模様等を形成する方法として量産的にはスクリーン印刷、平版オフセット印刷、凹版（グラビア）印刷等のいわゆる印刷法が広く用いられ、又、高密度・高精度パターンの形成には感光性樹脂を用いて光学的に露光・現像する方法（フォトリソグラフィ法）が常用されている。

【0003】電着法によるパターン形成法としては電気絶縁性基板上に導電性パターンを形成し、この導電性パターン上に電着塗料浴中で対極を配して電流を流し、析出した電着樹脂膜を転写用基板に転写し定着する方法が提案されている（特開昭63-266482号公報参照）。

【0004】一般印刷法によるパターン形成法は安価で量産的な方法であるが、得られたパターンの精度が悪く又細線の印刷ができず高精度・高密度パターン形成には適していない。一方感光性樹脂を用いるフォトリソグラフィ法（以下、フォトリソ法と略す）は極めて高精度・高密度・微細パターンの形成が可能で、良く知られているように半導体電子部品その他の微細加工に用いられている。しかしその工程が長く且つ複雑で設備も高価となり、その結果パターン形成に長時間を要しコストが高くなることも公知の事実である。

【0005】電着法である特開昭63-266482号公報記載の方法は、基板を反復使用する転写法としては印刷法と類似し、印刷法よりも高精度にパターン転写が可能であるが、基板に予め独立電極パターンを形成させる必要があり、且つ各電極パターンを電着操作時に陽極（アニオン電着の場合）又は陰極（カチオン電着の場合）と電気的に接続しておかねばならず、パターンが微細になった場合には全てのパターン電極を電源と信頼性高く接続するのが困難なことが多い。特に独立した線や島状パターン等をこの方法で形成することは実際的に不可能であり、用途が限定されざるを得ない。

【0006】上記電着法をさらに改良した方法としては導電性基板面に電気絶縁性マスクパターンを形成し、該基板を電極版として金属膜又は有機物膜を電着形成させ、転写用基板面に電着物を転写し又は転写後エッチングレジストとしてエッチング加工する方法がある（特開平3-150376号公報参照）。

【0007】この方法の場合は電着物が金属膜や皮膜性有機物質膜であるためにそれ自体に粘着性が全くないか又は粘着性が低く、直接転写することが難しい。それを補填するために予め転写用部材面又は電着後の基板面に粘着剤層を形成しておくことが必要である。この方法における問題点である電着後の直接転写における信頼性の向上と予め粘着剤層を形成する煩雑さを除去するために、粘着電着剤を開発して直接電着し、予め形成された粘着剤層がなくても転写用基板面に信頼性高く簡便容易に転写する方法が提案されている（特開平6-283842号公報参照）。

【0008】この方法によりフォトリソ法に匹敵する微細高精度パターンが得られる。この方法において熱硬化性の粘着性電着樹脂を使用することが工程の簡略化、硬化皮膜の皮膜強度等の点から好ましいが、熱硬化性の粘着性電着樹脂を使用した場合、硬化時の電着樹脂層の収縮により、さらには発生する低分子揮散成分の蒸発により硬化電着樹脂層にガス抜け跡穴を生成してしまうことにより微細パターンの変形や形成した回路の短絡を起してしまうことがある。これらの欠陥はパターンが微細化するほど発生しやすくなる。

【0009】そこで本発明者らは、上記微細パターンの変形や形成した回路の短絡等の欠陥が無く、簡便に高信頼性で高精度のパターンを得ることができる、転写を用いたパターン形成方法、及びこの方法に適した熱硬化性の粘着性電着塗料組成物を得るため鋭意研究を行なった。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、水酸基及びイオン性基を含有する樹脂（A）と、脂環式骨格及び／又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均2個以上有するエポキシ基含有硬化剤（B）とを主成分として含有する熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物を提供するものである。

【0011】また本発明は、（1）少なくとも一面が導電性である基板上の導電性面に電気絶縁性皮膜からなる逆パターン部を形成した電極基板を作成する工程、

（2）該電極基板に導電性を阻害しない剥離層を形成する工程、（3）必要に応じて、該電極基板の剥離層上に金属メッキ層を形成する工程、（4）上記工程を経た電極基板を、粘着性電着樹脂を含む粘着性電着塗料組成物浴中に浸漬して対極との間で通電して電着することにより、導電性剥離層面上又は金属メッキ層面上に粘着性

塗膜層を形成させる工程、及び(5)転写用基板を電極基板の粘着性塗膜層形成面に載置密着させた後、剥離転写することによって転写用基板面に粘着性塗膜層及び必要に応じて金属メッキ層を形成させる工程、を有することを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。

【0012】さらに本発明は、上記項2記載の方法で得られた転写用基板面に転写された粘着性固化塗膜層をエッチングレジストマスクとして転写用基板面をエッチング加工し、必要に応じて加工後マスク材を除去すること

を特徴とするパターン形成方法を提供するものである。
【0013】本発明のパターン形成方法においては、転写用基板面に粘着性塗膜層及び必要に応じて金属メッキ層を転写し、このものをそのまま完成パターン部材となしてもよい、又は転写された粘着性(硬化)塗膜層をエッチングレジストマスクとして転写用基板面を常法によってエッチング加工し、必要に応じて粘着性(硬化)塗膜層を除去して完成パターンとなしてもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明組成物について詳細に述べる。

熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物

本発明の熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物は、主成分として、水酸基及びイオン性基を含有する樹脂(A)と、脂環式骨格及び/又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均2個以上有するエポキシ基含有硬化剤(B)とを含有する。

【0015】水酸基及びイオン性基を含有する樹脂(A)

樹脂(A)は、エポキシ基含有硬化剤(B)中のエポキシ基と反応しうる水酸基を含有し、且つ安定な水性分散物を形成するのに十分な数のイオン性基を有する任意の樹脂が包含される。イオン性基としてはカチオン性基及びアニオン性基のいずれであってもよい。樹脂(A)としては例えば次のものを挙げることができる。

【0016】(イ)ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤とを反応せしめて得られる反応生成物；

(ロ)ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合物(米国特許第2,450,940号明細書参照)を酸でプロトン化したもの；

(ハ)ポリイソシアネート及びポリオールとモノ又はポリアミンとの重付加物を酸でプロトン化したもの；

(ニ)水酸基ならびにアミノ基含有アクリル系又はビニル系モノマーの共重合体を酸でプロトン化したもの(特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396

号公報参照)；

(ホ)ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプロトン化したもの(米国特許第3,403,088号明細書参照)；等。

【0017】これらのカチオン性樹脂の具体例及び製造方法については、例えば特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報、特公昭49-23087号公報、米国特許第2,450,940号明細書、米国特許第3,403,088号明細書、米国特許第3,891,529号明細書、米国特許第3,963,663号明細書等に記載されている。

【0018】本発明における樹脂(A)として特に望ましいのは、前記(イ)に包含される、ポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとから得られる防食性に優れているポリエポキシド化合物のエポキシ基にカチオン化剤を反応せしめて得られる反応性生成物である。

【0019】前記ポリエポキシド化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物で、一般に少なくとも200、好ましくは400~4,000、さらに好ましくは800~2,000の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。そのようなポリエポキシド化合物としてはそれ自体公知のものを使用することができ、例えば、ポリフェノール化合物をアルカリの存在下にエピクロルヒドリンと反応させることにより製造することができるポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルが包含される。ここで使用しうるポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2'-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1'-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1'-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2'-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2'-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

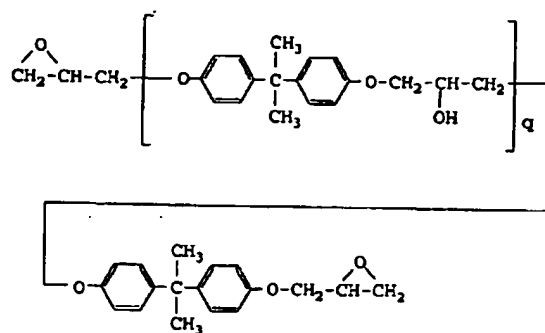
【0020】上記したポリエポキシド化合物の中で、基体樹脂Aの製造に特に適当なものは、数平均分子量が少なくとも約380、より好適には約800~約2,000、及びエポキシ当量が190~2,000、好適には400~1,000の範囲内のポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルであり、殊に下記式

【0021】

【化5】

7

8



(q : 0 ~ 7)

【0022】で示されるものである。該ポリエポキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート等と部分的に反応させてもよく、さらに、 δ -4カプロラクトン、アクリルモノマー等をグラフト重合させてもよい。

【0023】一方、上記ポリエポキシド化合物にカチオン性基を導入するためのカチオン化剤としては、脂肪族又は脂環族又は芳香-脂肪族の第1級もしくは第2級アミン塩、第3級アミン塩、第2級スルフィド塩、第3級ホスフィン塩等が挙げられる。これらはエポキシ基と反応してカチオン性基を形成する。さらに第3級アミノアルコールとジイソシアネートの反応によって得られる第3級アミノモノイソシアネートをエポキシ樹脂の水酸基と反応させてカチオン性基とすることもできる。

【0024】前記カチオン化剤におけるアミン化合物の例としては、例えば次のものを例示することができる。

(あ) メチルアミン、エチルアミン、*n*-又は*iso*-プロピルアミン、モノエタノールアミン、*n*-又は*iso*-プロパノールアミン等の第1級アミン；

(い) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ*n*-又は*iso*-プロパノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルエタノールアミン等の第2級アミン；

(う) エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等のポリアミン。

【0025】これらの中で水酸基を有するアルカノールアミン類が好ましい。また、第1級アミノ基を予めケトンと反応させてブロックした後、残りの活性水素でエポキシ基と反応させてもよい。

【0026】さらに、上記アミン化合物以外にアンモニア、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、*N*-ヒドロキシエチルイミダゾリン化合物等の塩基性化合物も同様に使用することができる。これらの化合物を用いて形成される塩基性基は酸、特に好ましくはギ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸等の水溶性有

* 機カルボン酸でプロトン化してカチオン性基とすることができる。

【0027】さらに、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、*N*、*N*-ジメチルエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*、*N*-ジエチルエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン等の第3級アミン等も使用でき、これらは酸で予めプロトン化し、エポキシ基と反応させて第4級塩にすることができる。

【0028】また、アミノ化合物以外に、ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、チオジエタノール等のスルフィド類とホウ酸、炭酸、有機モノカルボン酸等との塩をエポキシ基と反応させて第3級スルホニウム塩としてもよい。さらに、トリエチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類と上記の如き酸との塩をエポキシ基と反応させて、第4級ホスホニウム塩としてもよい。

【0029】樹脂(A)の水酸基としては、例えば、上記カチオン化剤中のアルカノールアミン、エポキシド化合物中に導入されることがあるカプロラクトンの開環物及びポリオール等から導入できる第1級水酸基；エポキシ樹脂中の2級水酸基；等が挙げられる。このうち、アルカノールアミンにより導入される第1級水酸基はエポキシ基含有硬化剤(B)との架橋硬化反応性が優れているので好ましい。このようなアルカノールアミンは前記カチオン化剤で例示したものが好ましい。

【0030】樹脂(A)における水酸基の含有量は、エポキシ基含有硬化剤(B)に含まれるエポキシ基との架橋硬化反応性の点からみて、水酸基当量で20~5,000、特に100~1,000の範囲内が好ましく、特に第1級水酸基当量は200~1,000の範囲内にあることが望ましい。また、イオン性基の含有量は、樹脂(A)を安定に分散しうる必要な最低限以上が好ましく、KOH(mg/g固形分)換算で一般に3~200、特に10~80の範囲内にあることが好ましい。しかし、イオン性基の含有量が3以下の場合であっても、界面活性剤等を使用して水性分散化して使用することも可能である。

【0031】樹脂(A)は、水酸基及びイオン性基を有

しており、遊離のエポキシ基は原則として含まないことが望ましい。樹脂(A)は転写性の観点からガラス転移点(T_g)が、-30~100℃、好ましくは0~60℃の範囲内であることが適当である。

【0032】エポキシ基含有硬化剤(B)

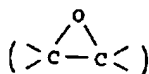
エポキシ基含有硬化剤(B)(以下このものを「硬化剤(B)」ということもある)は、樹脂(A)と主として前記のごとくエーテル化反応等によって架橋硬化塗膜を形成するための硬化剤であって、特定の「エポキシ基含有官能基」を1分子あたり平均2個以上、好ましくは3

個以上有するものである。
【0033】すなわち、硬化剤(B)における該エポキシ基含有官能基は、脂環式骨格及び/又は有橋脂環式骨格とエポキシ基とからなり、脂環式骨格は、4~10員、好ましくは5~6員の飽和炭素環式環又は該環が2個以上縮合した縮合環を含有し、また、有橋脂環式骨格は、上記環式又は多環式環を構成する炭素原子2個の間に直鎖状もしくは分岐鎖状のC₁₋₆(好ましくはC₁₋₄)アルキレン基(例えば-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)CH₂-等)の橋(エンドメチレン、エンドエチレン等)が結合した環を含有するものである。

【0034】一方、エポキシ基

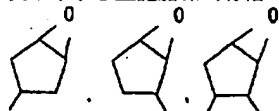
【0035】

【化6】



【0036】は、該エポキシ基中の炭素原子の1つが上記脂環式骨格又は有橋脂環式骨格中の環炭素原子に直接結合している(例えば下記式[1]、[2]参照)か、

或いは該エポキシ基の2個の炭素原子と上記脂環式骨格*



【0041】(式中、R₁、R₂、R₃、R₅、R₆、R₇、R₁₀及びR₁₁はそれぞれH、CH₃又はC₂H₅を表わし、そしてR₄、R₈及びR₉はそれぞれH又はCH₃を表わす。)

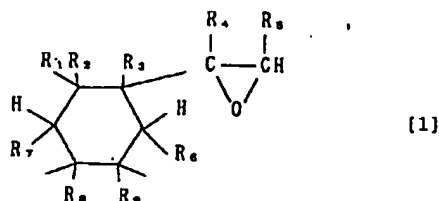
【0042】硬化剤(B)は、上記式[1]~[4]から選ばれるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均少なくとも2個、好ましくは3個以上、より好ましくは4個以上有することができる。硬化剤(B)におけるエポキシ基含有官能基は同一であっても異なってもよく、また硬化剤(B)は単独であっても2種以上の混合物であってもよい。

【0043】上記のうち、式[1]及び[3]で示されるエポキシ基含有基が好ましく、殊に下記式[5] ※50

*又は有橋脂環式骨格中の環を構成する隣接する2個の炭素原子とが共通している(例えば下記式[3]、[4]参照)することが重要である。そのようなエポキシ基含有官能基の具体例としては、下記式[1]~[4]で示されるものが挙げられる。

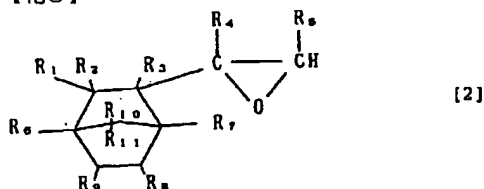
【0037】

【化7】



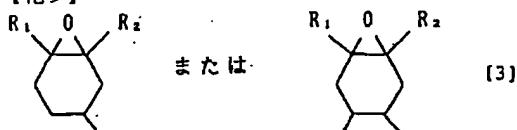
【0038】

【化8】



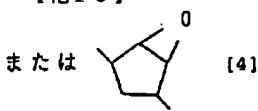
【0039】

【化9】



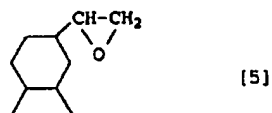
【0040】

【化10】



※【0044】

【化11】



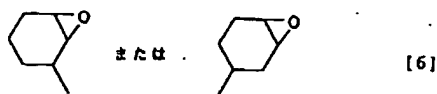
【0045】で示されるエポキシ基含有官能基、及び下記式[6]

【0046】

【化12】

11

12



[6]

【0047】で示されるエポキシ基含有官能基が好適である。

【0048】硬化剤(B)のエポキシ当量及び分子量は厳密に制限されるものではなく、その製造方法や最終の塗料組成物の要求性能等に応じて変えることができるが、一般的に言えば、エポキシ当量は通常、100～2,000、好ましくは150～500、さらに好ましくは150～250の範囲内にあることができ、また、数平均分子量は通常400～100,000、好ましくは700～50,000、さらに好ましくは700～30,000の範囲内にあるのが適当である。

【0049】このようなエポキシ基含有官能基を1分子中に2個以上有する硬化剤(B)は、例えば、特公昭56-8016号公報、特開昭57-47365号公報、特開昭60-166675号公報、特開昭63-221121号公報、特開昭63-234028号公報等の文献に記載されており、それ自体既知のものを使用することができる。或いはまた、上記エポキシ基含有官能基を有する硬化剤(B)はそれ自体既知の方法によって得られ、その主な製造法を以下に列挙するが、これらに限定*

*されるものではない。

【0050】第1の製造方法：1分子中に炭素-炭素二重結合を2個以上有する脂環化合物の該二重結合の一部を部分エポキシ化し、そのエポキシ基を開環重合した後、重合体に残る該二重結合をエポキシ化する方法。

第2の製造方法：同一分子中にエポキシ基を2個以上有する脂環化合物を該エポキシ基に基づいて、該エポキシ基のすべてが消去しない程度に開環重合する方法。

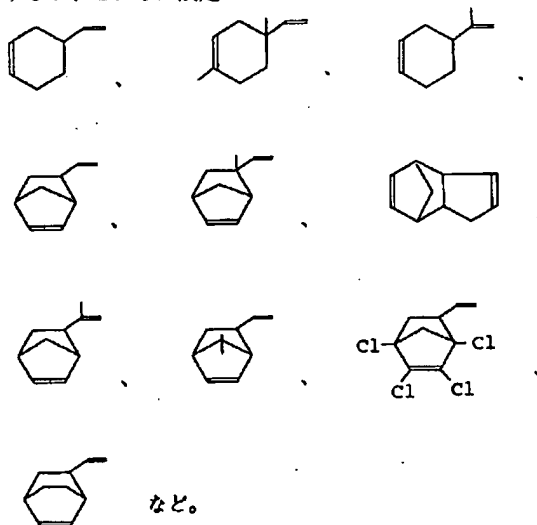
第3の製造方法：同一分子中にエポキシ基含有官能基と重合性不飽和結合とを有する化合物を重合する方法。

【0051】以下、これらの製造方法についてさらに具体的に説明する。

第1の製造方法：1分子中に炭素-炭素二重結合を2個以上有する脂環化合物(以下、「脂環化合物(a)」と略称する)は、脂環式骨格又は有橋脂環式骨格について前述した脂環式環又は有橋脂環式環構造を基本骨格とし、さらに二重結合を、環を構成する隣接炭素原子2つの間で存在するか、又は該環構造を構成する炭素原子に他の炭素原子に基づく二重結合が直接結合する状態で少なくとも2個以上含有する化合物である。脂環化合物(a)の代表例を示せば次のとおりである。

【0052】

【化13】



など。

【0053】脂環化合物(a)に含まれる炭素-炭素二重結合の一部を過酸化物等によってエポキシ基に変性する(部分エポキシ化)。部分エポキシ化物は、前記脂環化合物(a)に含まれる複数の二重結合のうち一部をエポキシ基に変性したものであり、1分子中にエポキシ基と炭素-炭素二重結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有しており、該二重結合は環を構成する隣接の炭素原子2個の間に存在するかもしれないが該環の炭素原子に他の炭素原子に基づく二重結合が結合していることが必要であ※50

※る。

【0054】次に、この部分エポキシ化物中のエポキシ基に基づいて開環重合して脂環式化合物(a)の重合体を得る。この開環重合には開始剤を用いることが好ましく、硬化剤(B)の末端には該開始剤成分による残基Xが結合していてもよい。ここで、Xは活性水素を有する有機化合物残基であり、その前駆体である活性水素を有する有機化合物としては、例えば、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等が挙

13

げられる。開環重合の際に、部分エポキシ化物を単独もしくは必要に応じてその他のエポキシ化合物を併存させて、これらに含まれるエポキシ基を開環重合（エーテル結合）させることによって得られる。

【0055】開環重合体におけるその他のエポキシ化合物の構成比率は目的に応じて任意に選ぶことができるが、具体的には、得られる開環共重合体1分子あたり前記構造式〔1〕～〔4〕のいずれか1種又は複数種を平均2個以上、好ましくは平均3個以上、より好ましくは4個以上有する範囲内で選ぶことが望ましい。このよう

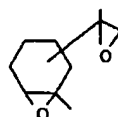
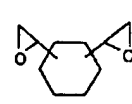
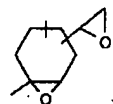
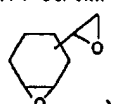
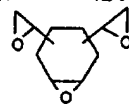
にして得られる該（共）重合体の数平均分子量は一般に400～100,000、特に700～50,000、さらに700～30,000の範囲内にあることが好ましい。

【0056】開環重合体には脂環化合物（a）に基づく二重結合が存在しており、そのすべてもしくは一部をエポキシ化することによって硬化剤（B）が得られる。二重結合のエポキシ化は例えば過酸類、ハイドロパーオキ

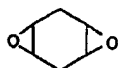
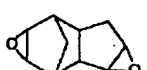
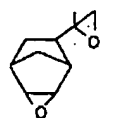
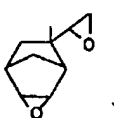
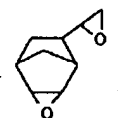
サイド類等のエポキシ化剤を用いて行なうことができる。このようにして得られる硬化剤（B）のエポキシ当量

は一般に100～2,000、特に150～500、さらに150～250の範囲内であることが好ましい。

【0057】このような硬化剤（B）の市販品としては、例えばEHPE-3150、EHPE-3100、EHPE-1150〔ダイセル化学工業（株）製商品 *



【例えば、ダイセル化学（株）製、商品名「セロキサイド」などがあげられる】、

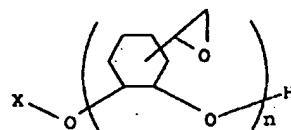


14

*名〕等が挙げられ、これらは4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを用いたシクロヘキサン骨格を持つ下記構造式のエポキシ樹脂である。

【0058】

【化14】



【0059】（式中、nは2以上であり、好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、Xは開始剤成分の残基である。）

【0060】第2の製造方法：例えば、前記脂環化合物（a）に含まれる二重結合のうち少なくとも2個をエポキシ化し、次いでエポキシ基が残存するように開環重合することによって得られる。上記1分子あたり平均2個以上のエポキシ基を有する脂環化合物としては、単環式もしくは縮合環式の下記化合物が代表的に示される。

【0061】

【化15】

【0062】開環重合は、上記1分子あたり平均2個以上のエポキシ基を有する脂環化合物の1種以上を前記第1の製造方法で述べたのと同様にして、必要に応じ開始

※剤、触媒を使用し、開環重合反応を行ないエポキシ基が残存している所定の反応点で反応を止めることにより硬化剤（B）を得ることができる。このようにして得られ

15

る開環重合体〔硬化剤(B)〕の数平均分子量は一般に400~10,000、特に700~50,000の範囲内にあることが好ましく、また、エポキシ当量は一般に100~2,000、特に150~500、さらに150~250の範囲内にあることが好都合である。

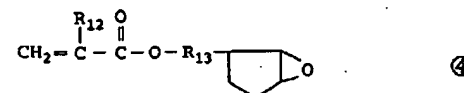
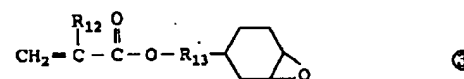
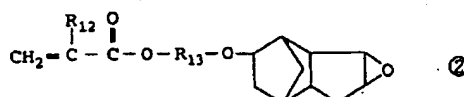
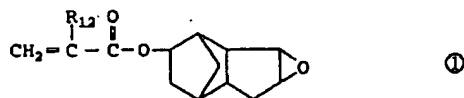
【0063】第3の製造方法：同一分子中にエポキシ基*

16

*含有官能基と重合性不飽和結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物(以下、「重合性エポキシモノマー」と略称することがある)としては、例えば以下の一般式①~④に示すものが挙げられる。

【0064】

【化16】



【0065】(式中、 R_{12} は水素原子又はメチル基を表わし、 R_{13} は炭素数1~6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表わす。)

上記重合性エポキシモノマーにおいて、 R_{13} によって表わされる炭素数1~6の2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等を挙げる

30

ことができる。
【0066】上記一般式①~④で示される重合性エポキシモノマーの具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート及び3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられる。さらに、4-ビニルシクロヘキセンオキサイドも重合性エポキシモノマーとして使用できる。

【0067】重合性エポキシモノマーから選ばれる1種もしくは2種以上を重合することによって硬化剤(B)を製造することができるが、その際他の重合性不飽和モノマーを共重合させることもできる。上記他の重合性不飽和モノマーとしては、得られる(共)重合体に望まれる性能に応じて広範に選択することができ、その代表例を示せば次のとおりである。

【0068】(a) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタク

※リル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~8のヒドロキシアリルエステル。

(b) ビニル芳香族化合物；例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン。

(c) ポリオレフィン系化合物；例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン。

(d) その他；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベオバモノマー(シェル化学製品)、ポリカプロラクトン鎖をもつビニル化合物(例えば、FM-3Xモノマー；ダイセル化学工業製商品名)。

【0069】重合性エポキシモノマーと他の重合性不飽和モノマーとの構成比率は、目的に応じて任意に選択することができ、これらの共重合反応によって得られる硬化剤(B)の1分子中あたりエポキシ基含有官能基が平均少なくとも2個、好ましくは平均3個以上、より好ましくは平均4個以上含有するような範囲で選択することができるが、十分な硬化性を付与する官能基として利用するためには、特に該エポキシ樹脂(B)固形分中重合性エポキシモノマー含有率が5~100重量%、より好ましくは20~100重量%の範囲内となるようにする

40

のが好ましい。

【0070】上記第3の製造方法によって得られる硬化剤(B)は、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の重合性不飽和結合に基づく重合反応と同様の方法、条件を用いて製造することができる。上記第3の製造例の硬化剤(B)は、数平均分子量が一般に約3,000~約10,000の範囲にあるものが好ましく、特に4,000~10,000の範囲にあるものがより好ましい。

【0071】上記した硬化剤(B)の中で、好適なものは、1分子あたりにエポキシ基含有官能基を平均して3個以上、より好ましくは平均して4個以上、最も好ましくは平均して5個以上有するものであり、また、エポキシ当量が好ましくは100~2,000、より好ましくは150~500、特に150~250の範囲内にあり、そして数平均分子量が好ましくは400~100,000、より好ましくは700~50,000、特に好ましくは700~30,000の範囲内にあるものである。本発明組成物において、樹脂(A)と硬化剤(B)との配合比は特に限定されるものではないが、一般には硬化剤(B)の樹脂(A)に対する固形分の重量比が0.2~1.0、特に0.25~0.85、さらに望ましくは0.25~0.65の範囲内となるように選択するのが好ましい。本発明の組成物には、硬化用樹脂(B)の一部が基体樹脂(A)にあらかじめ付加したものが含まれていてもさしつかえない。

【0072】本発明の電着塗料用組成物を調製するには、例えば、樹脂(A)と硬化剤(B)を混合した後、水中に安定に分散せしめ、次いで必要に応じて、カーボンブラック、チタン白、鉛白、酸化鉛、ベンガラのような着色顔料；クレー、タルクのような体質顔料；あるいはさらに他の添加剤を混練することによって行なわれる。配合し得る他の添加剤としては、例えば、分散剤又は塗面のハジキ防止剤としての少量の非イオン系界面活性剤；硬化促進剤等が挙げられる。

【0073】特に、本発明の組成物による電着塗膜を160℃以下の低温で十分に硬化するようにするには、鉛化合物、ジルコニウム化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、マンガン化合物、銅化合物、亜鉛化合物、鉄化合物、クロム化合物、ニッケル化合物等から選ばれる1種もしくは2種以上の金属化合物を触媒として添加することが有効である。これら金属化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、アルミニウムアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート等のキレート化合物； β -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛(II)のキレート化反応生成物；2-エチルヘキサノ酸鉛、セカノイック鉛、ナフチックス鉛、オクチックス鉛、安息香酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、ギ酸鉛、グリコール酸鉛、オクチックスジルコニウム等のカルボ

キシレート等が挙げられる。上記金属化合物は、基体樹脂(A)と硬化剤(B)との合計固形分重量に対し、金属含有率が一般に10重量%以下、好ましくは5重量%以下の量で使用することができる。

【0074】次に本発明のパターン形成方法について詳細に述べる。本発明方法の工程(1)において、電極基板の作成に使用する少なくとも一面が導電性である基板(以下、「導電性基板」と略称することがある。)としては、例えばステンレス、銅、鉄、ニッケル、クロム、錫、亜鉛その他の汎用金属からなる金属板、又は電気絶縁性のプラスチック板、フィルム等の表面に上記金属の箔を接着したもの、あるいは前記金属の単体又は酸化インジウム-錫(ITO)に代表される導電性酸化物その他の化合物を真空蒸着や化学蒸着等によって導電性薄膜を形成させ、表面のみ導電性とした基板等を用いることができる。

【0075】導電性基板上への電気絶縁性皮膜からなる逆パターン部の形成には、印刷法による絶縁性インキの印刷、感光性樹脂を用いた光学的パターンニング(フォトリソ法)、予め全面に無機絶縁膜を蒸着やCVD、ゾル・ゲル法によって形成しておき、それをフォトリソ加工等によって所望のパターン形状にエッチング加工して絶縁性パターンとする等の公知の方法を用いることができる。

【0076】ここで印刷法では高精度精密パターンの作成は困難であるが電極基板の反復性の高いものが得られ、フォトリソ法では高精度精密パターンが得られるが高価となり且つ一般に反復性が劣る。 SiO_2 や Al_2O_3 その他の金属酸化物膜などの無機絶縁膜のエッチング加工によれば高精度精密で反復性の高い電極基板を得ることができる。

【0077】工程(2)においては、前記逆パターンを形成した電極基板に導電性を阻害しない剥離層を形成する。後工程で電極基板に電着によりパターン状の粘着性塗膜層を形成し、さらにこの粘着性塗膜層を転写用基板面に転写させるので、工程(2)は電着による粘着性塗膜層の形成を阻害しないで転写を容易にするための剥離層形成工程である。

【0078】導電性を阻害しない剥離層を形成するための剥離層形成剤としては、イオン形成基を有するオルガノポリシロキサン樹脂、例えばエポキシ基含有オルガノポリシロキサンのエポキシ基をカルボン酸などの陰イオン形成性基を含有する化合物の存在下にて、3級アミン、3級ホスフィン又は2級スルフィドと反応させてオニウム塩基を導入したもの、 α -ヒドロキシプロピル基などのアルコール性水酸基を含有するオルガノポリシロキサンにジカルボン酸無水物を反応させてなるカルボキシル基含有オルガノポリシロキサンのアミン中和物などを挙げることができる。イオン形成基の含有量は形成される皮膜の膜厚にもよるが、通常、粘着性電着塗料組成

物の電着性、電着膜形成性などの点から0.5〜5.0モル/kg（樹脂固形分）の範囲内にあることが好ましい。

【0079】上記剥離層形成剤は、イオン形成基を有するオルガノポリシロキサン樹脂に加えて、有機アミン化合物、オニウム塩化合物、金属アルコキサイド、金属キレート化合物、金属塩、プロトン酸及びルイス酸などの熱硬化触媒を含有していてもよい。熱硬化触媒を配合する場合には、オルガノポリシロキサン樹脂100重量部に対して0.01〜5重量部の範囲内にあることが触媒効果、得られる剥離層皮膜の耐水性の点などから好ましい。これらのオルガノポリシロキサン樹脂系剥離層形成剤は、通常有機溶剤や水又はそれらの混合物に0.05〜10重量%、好ましくは0.1〜5重量%の濃度に溶解した状態で使用する。

【0080】塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、印刷法、電着法等の公知の方法で行なうことができる。塗布膜厚は特に制限はないが、剥離性、パターンの再現性などの点から通常0.005〜5.0μmの範囲であることが望ましい。

【0081】これらのポリオルガノシロキサンは熱硬化性の場合60〜150℃で5〜60分乾燥する。光硬化性の場合高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、アルゴンイオンレーザーなどの活性エネルギー線を照射して硬化させてもよく、また活性エネルギー線照射前又は後に60〜150℃で5秒から10分程度加熱するいわゆるジュアルキュアを行なってもよい。

【0082】他の剥離層形成法としてNi電着液中にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系高分子物を含有させて両者を同時に電着する複合鍍金法が利用できる。例えば汎用のスルファミン酸ニッケル電着液中にPTFEを微粒子分散させ、Ni電着と同時にPTFEを共析させる方法である。Ni膜中にPTFEが共存するのでNi単独膜よりもはるかに摩擦係数が低くなり、その表面への他の物質の付着性を低下させる性質がある。PTFEは他の物質の付着性が最も低い材料であるが極めて電気抵抗が高い。しかしNiが共存するので両者の複合膜は導電性であり、且つ剥離性を備えている特徴を持っている。この複合電着法はNi電着と同様に取り扱えるので基板との接着性がよく、従ってこの処理をした電着面は長期間又は多数回の摩擦によっても剥離性の劣化は少なく、一度この剥離層を形成することによって粘着剤層の転写を繰り返し行なうことができる。

【0083】さらに別法としては基板面に接着性の低い金属電着膜を利用することができる。例えば基板がステンレスの場合には、その面に電着された多くの金属膜が容易に剥離できる。これはステンレスがFe-Ni-Crの合金であり、その表面に酸化膜が形成されていて他の電着金属との結合を弱めているからである。従ってス

テンレス基板面に絶縁性パターンを形成し、次いでCu、Ni、Agその他の金属を薄膜で1次電着し、継続して粘着性電着剤を2次電着した後転写用基板に転写すれば金属電着層と共に粘着性塗膜層が一体で転写される。転写後表面の金属薄膜層を適当なエッチング液を用いて溶解除去することによってパターン化された粘着性塗膜層が得られる。

【0084】ステンレス以外の基板の場合には表面にNiやCr鍍金を行なっておけば、これらの金属は空気酸化されて酸化膜を形成し同様に剥離性表面を形成するので、膨張係数の低いインバー材その他の特定の基板を用いたい場合にはその表面をNi、Cr膜等を鍍金法その他の方法で形成させておけば上記ステンレスの場合と同様の方法を使用することができる。また空気酸化でなくクロム酸や重クロム酸等の酸化剤溶液で処理し、強制的に表面を酸化させる方法も信頼性高く酸化膜の形成ができるので有効である。

【0085】この場合の利点は1次電着金属として極めて汎用性の安価な電着液が使用できること、導電性部のパターンに極めて忠実に金属電着が可能であり、また粘着剤層のみでは転写時にパターンが引き千切れたりする恐れもあるが、下地として金属膜があるのでパターン形状に忠実に転写がより確実になる等である。

【0086】工程（3）は、必要に応じて行なわれる工程であり、工程（2）で形成された剥離層上に金属メッキ層を形成する工程である。この工程（3）は、得られる金属メッキ層をそのまま回路や装飾に使用する場合などに行なわれる。この金属メッキは、公知の金属メッキ法によって行なえばよく、種々の金属メッキを行なうことができる。後工程で転写した場合、粘着性塗膜層とともにこの金属メッキ層は転写される。この金属メッキ層をそのまま回路として使用することができ、そのまま回路とする場合には、金属メッキは銅メッキであることが好ましい。金属メッキ層の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常、0.5〜50μm、さらには1〜200μmの範囲内であることが好ましい。工程（2）において、基板にステンレスなどの金属の上に接着性の低い金属電着膜を形成する場合には、この金属電着膜を工程（3）における金属メッキ層と同様にそのまま回路や装飾に使用してもよい。

【0087】工程（4）においては、電極基板を前記本発明の熱硬化性転写用粘着性電着塗料組成物の浴にて電着して粘着性塗膜層を形成する。電極塗装によって形成される粘着性塗膜層は、少なくとも転写工程において粘着性であればよく、常温で粘着性であっても転写工程における加熱時に粘着性であってもよい。転写用基板に対する転写性をよくするため、粘着性塗膜層のガラス転移温度は粘着加工時の温度より少なくとも10℃低いことが好ましい。粘着性電着塗料中に視認性をよくしたり転写後の色フィルター効果を期待して染料や顔料からなる

着色剤を添加したり、流動性調整のために溶剤や流動性調整剤等を添加してもよい。

【0088】粘着性電着塗料を電極基板の剥離層面上又は金属メッキ層面上に電着するためには、上記樹脂又は該樹脂と硬化成分等とを混合中和して通常固形分1～30重量%の水溶液又は水分散液とした電着浴中に、対極と電極基板を浸漬し両者間に直流通電する。ただし電着剤がアニオン型の場合は電極基板を陽極として、またカチオン型の場合には陰極として通電を行えば、塗膜層は電極基板の導電性パターン部に、そのパターン形状に忠実に形成される。

【0089】粘着性塗膜層の膜厚は導電性基板面に形成されている絶縁性パターンの膜厚によって決められる。電着膜厚が絶縁性パターン膜厚よりも薄いと、転写操作で転写用基板と接触しないことがあり転写が不安定となりやすい。また絶縁性パターンよりも厚いと電着による粘着性塗膜層が絶縁性パターン膜よりも突出した凸型となるので転写性は良好となるが、電着膜が横方向にも成長し、電着パターンの線幅が元の絶縁性パターンの線幅よりも太くなる。従って絶縁性パターンを忠実に転写再現させるためには、絶縁性パターン膜厚と同等かやや厚めに電着することが必要である。

【0090】一般に絶縁性パターンの膜厚は0.1～5μmであり、それに応じて電着膜厚が決定される。電着機構は絶縁性パターン膜の側壁に添って忠実に成長するので、絶縁性パターン膜と同じ厚さまでは極めて再現性がよいが、それ以上の厚さに成長するにしたがって横方向への成長も伴い線幅が太ってくる。太りの量は突出厚さとほぼ同等か約2倍(例えば0.5μm突出すれば0.5～1μmの太り)であり、電着条件などに依存している。

【0091】忠実な再現性と良好な転写性を同時に満足させる好適な突出量は、経験的に0.1～5μmであり、この時の太り量は絶縁性パターンの設計時に補正しておくとも目的の線幅の転写線幅が安定して得られる。パターン線幅の精度がそれほど要求されないならば、さらに突出させ電着膜厚を任意の厚さまで厚くして転写するのも実用的であり、目的に応じて突出量を設定することができる。この突出量設定仕様に従って電着する粘着性塗膜層の厚さの制御は、電流密度、通電時間、印加電圧等一般の電着塗装における膜厚調整法を適用することができる。

【0092】工程(5)は転写工程であり、電極基板上に得られたパターン状の粘着性塗膜層は、その面に転写用基板を載置しローラーや加圧機などで両者を密着させた後、引き剥がせば転写用基板上にパターン状の粘着性塗膜層及び必要に応じて金属メッキ層が転写される。この場合にローラーや加圧機は常温型又は加熱型のものを使用することができる。加熱型における加熱温度は、通常、常温～110℃の範囲である。

【0093】転写用基板としては汎用金属板、ガラス板、セラミック板、石英板、石板、木材、紙製品、プラスチック板、フィルム類等、またそれらの面上に他の物質を被覆させた複合製品、あるいは例えばガラス板面に無機、有機薄膜を形成させた後工程でエッチング加工することを目的とするものなど広範囲の基板材料が使用できる。ただし、ポリテトラフルオロエチレンのような粘着剤の粘着強度が発現しにくい基板は好ましくない。

【0094】転写の態様としては、転写用基板の片面に密着転写、両面に密着転写の2種あるが、両面の場合はパターンが同一であっても又は異なってもよい。さらにすでに転写・エッチング加工等が施された基板の加工済みパターン上に、又はその外部に正確に整合して多重パターンを形成させることもできる(例えば薄膜半導体加工等)。該多重パターンを形成させて、例えば、多層プリント配線板などを製造することができる。

【0095】本発明において、粘着性塗膜層は熱硬化性であり、転写用基板を密着したまま、又は転写用基板に転写後に適当な加熱手段によって硬化させることができる。硬化は、例えば70～250℃、好ましくは120～160℃の温度で行なわれる。

【0096】良好な転写性を得るためには両界面における粘着強度の差がJIS Z-0237-1980に準拠した180度ピール強度で50gf/10mm以上あることが望ましい。ピール強度の調整はオルガノポリシロキサン層の厚さや前記したその他の剥離層に対応して転写条件を調節することによって容易に行なうことができる。

【0097】かくして得られたパターンが、粘着性塗膜層及び金属メッキ層からなり、転写用基板がガラスエポキシ基板などの絶縁性基板である場合には、そのものをそのまま回路パターンとして使用することが可能である。また、かくして得られたパターンが、エッチングを目的とする材料からなる基板上又はその材料で覆われた基板上に形成されている場合は、露出基板面を公知のエッチング剤(エッチング液又はエッチングガス)又はエッチング方法でエッチングし、基板表面に凹凸パターンを形成したり、打ち抜きパターンを形成させることができる。さらに、必要に応じてエッチング後にパターン上に残存する粘着性塗膜層を、適当な溶剤や酸、アルカリ溶液などで除去してもよい。

【0098】次に本発明のパターン形成方法の理解を容易にするためにモデル図による説明を付加する。図1は本発明方法の一態様において、オルガノポリシロキサン樹脂系剥離層形成剤を用いる工程を説明するための断面図である。図1(a)に示すように金属等の導電性基板1上に、電気絶縁性材料を用いて得ようとするパターンの逆パターン層2を形成し、次いで図1(b)に示すようにイオン形成基を有するオルガノポリシロキサン樹脂系剥離層3で被覆し、図1(c)に示すように導電性パ

23

ターン部に粘着性塗膜層4を電着形成し、次いで転写用基板5を密着し(図示せず)、図1(d)に示すように導電性基板1と転写用基板5を引き剥がして転写用基板5上に粘着性塗膜層4を転写して目的の転写パターンを形成する。図1(b)の形態の電極基板は繰り返し使用することができる。

【0099】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。なお、特に記載のない場合の「部」及び「%」は重量規

固形分

第4級アンモニウム塩基含有量

【0101】合成例2

反応溶液に γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシランの50%メタノール溶液400部、メチルトリメトキシシラン200部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン100部、酢酸2部及び脱イオン水162部を加え、撹拌しつつ60℃で5時間保った後トルエンと酢酸ブチルをそれぞれ200部ずつ加えてメタノールを※20

固形分

カルボン酸アミン塩含有量

【0102】粘着性電着塗料組成物の製造

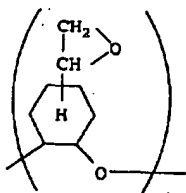
製造例1

(1) 第1級水酸基含有カチオン性樹脂溶液(A-1)の製造: EHPE3150(*1)155部、ジエタノールアミン70部及び予めエポキシ当量190のビスフェノールAグリシジルエーテル475部とビスフェノールA285部とジエタノールアミン53部とカルビトール80部とを混合し130℃で3時間保持して反応させてなる反応生成物全量からなる混合物を160℃で5時間反応後、メチルプロパノール692部の加え、固形分含有率60%、アミン価63、第1級水酸基当量443のカチオン性樹脂溶液(A-1)を得た。

(*1) EHPE3150: ダイセル化学工業(株)製、下記式で示される繰返し単位を有するエポキシ当量約175~195のエポキシ樹脂。

【0103】

【化17】



【0104】(2) エマルジョンの製造: 上記60%カチオン性樹脂溶液(A-1)100部に、エチルセソルブに溶解した固形分80%EHPE-3150〔硬化剤(B-1)〕37.5部とギ酸0.7部を加え、十分に撹拌しながら脱イオン水312部を加えて固形分20★50

24

* 方例、基材例等を予め記載する。

【0100】イオン形成基を有するポリシロキサンの場合例

合成例1

反応容器に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン100部、メチルトリメトキシシラン500部、酢酸30部、N-ジメチルエタノールアミン38部、及び脱イオン水250部を加え、撹拌しつつ60℃まで加熱し、この温度に5時間保って透明な第4級アンモニウム塩基を含有するオルガノポリシロキサンの溶液(略号OPS-1)を得た。

約55%

0.86モル/kg固形分

※系外に留去しつつ4時間を要して90℃まで徐々に昇温し、90℃で1時間保った後、無水マレイン酸95部及びN-ジメチルエタノールアミン85部を加え、さらに3時間90℃に保って透明なカルボン酸アミン塩及び重合性二重結合を含有するオルガノポリシロキサンの溶液(略号OPS-2)を得た。

約52%

2.1モル/kg固形分

★%、pH6.5、エマルジョン粒子径0.10 μ mのエマルジョン①を得た。このエマルジョン①は30℃で1カ月静置してもエマルジョンの分離、沈降、粒子径の増大などは認められなかった。

【0105】(3) カチオン電着塗料の製造: 上記カチオン性樹脂溶液(A-1)100部にチタン白50部、クレール50部、塩基性ケイ酸鉛30部、ギ酸3.0部、脱イオン水75部を加え練り合わせた後、ガラスビーズ800部を加えて、ペイントシェーカーで分散し、ガラスビーズを除去して固形分62%の顔料分散物①を得た。上記エマルジョン①1,000部と上記顔料分散物①90部とを混合し、脱イオン水188部で希釈して、pH6.2、固形分20%の粘着性カチオン電着塗料浴-1を得た。

【0106】製造例2

(1) 硬化剤溶液(B-2)の製造: 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート33.4部にアゾビスジメチルバレロニトリル2部を溶解したものを、100℃に加熱したメチルイソブチルケトン10部とブチルセソルブ10部との混合溶剤に2時間かけて滴下し、1時間熱成後、125℃に昇温してさらに1時間熱成し、固形分60%、エポキシ当量196の硬化剤溶液(B-2)を得た。

【0107】(2) エマルジョンの製造: 前記固形分60%のカチオン性樹脂溶液(A-1)100部と上記硬化剤溶液(B-2)50部、38%オクチル酸鉛1.3部とギ酸0.53部を加え、十分に撹拌しながら脱イオン水298部を加えて、固形分20%、pH6.6、エ

マルジョン粒子径0.04 μ mのエマルジョン②を得た。このものは30℃で1カ月静置してもエマルジョンの分離、沈降、粒子径の増大などは認められなかった。

【0108】(3)カチオン電着塗料の製造：前記固形分60%のカチオン性樹脂溶液(A-1)100部とチタン白30部、クレ-60部、トリポリリン酸鉛5部、酸化鉛10部、ギ酸3部、脱イオン水70部を練り合わせた後ガラスビーズ1,000部を加え、ペイントシェ-カーで分散し、固形分59%の顔料分散物②を得た。上記エマルジョン②1,000部と顔料分散物②70部とを混合し、脱イオン水136部で希釈して固形分20%、pH6.4の電着塗料浴-2を得た。

【0109】製造例3

(1)硬化剤溶液(B-3)の製造：デュラネートTPA-100(旭化成(株)製商品名、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート化物、イソシアネート当量185)14.5部と3,4-エポキシテトラヒドロベンジルアルコール〔ダイセル化学工業(株)製、エポキシ当量135〕10.5部を120℃で3時間反応させ、イソシアネート価が0であることを確認してからメチルプロパノール6.3部を加えて、固形分80%の硬化剤溶液(B-3)を得た。この硬化剤樹脂は数平均分子量970、エポキシ当量325を有していた。

【0110】(2)エマルジョンの製造：前記固形分60%のカチオン性樹脂溶液(A-1)100部、上記硬化剤溶液(B-3)37.5部及びギ酸0.7部を混合し、十分に攪拌しながら脱イオン水312部を加えて固形分20%、pH6.6、エマルジョン粒子径0.09 μ mのエマルジョン③を得た。このエマルジョン③は30℃で1カ月静置してもエマルジョンの分離、沈降、粒子径の増大などは認められなかった。

【0111】(3)カチオン電着塗料の製造：上記カチオン性樹脂溶液(A-1)100部にチタン白10部、クレ-10部、塩基性ケイ酸鉛2部、ギ酸3部、脱イオン水39部を混合し、分散して固形分約50%の顔料分散物③を得た。上記エマルジョン③1,000部と顔料分散物③60部とを混合し、脱イオン水90部で希釈して固形分20%、pH6.4の電着塗料浴-3を得た。

【0112】製造例4(比較用)

(1)硬化剤溶液(B-4)の製造：トリレンジイソシアネート174部とメチルイソブチルケトン30部の中に50℃で2時間かけてエチレングリコールモルエチルエーテル180部を滴下し、さらに80℃で1時間保温して92%の固形分のブロックイソシアネート化合物溶液である硬化剤溶液(B-4)を得た。

【0113】(2)エマルジョンの製造：前記固形分60%のカチオン性樹脂溶液(A-1)100部、上記92%硬化剤溶液(B-4)21.8部、38%オクチル酸鉛4.2部、ジブチルチンジアセテート0.4部及び酢酸1.0部を混合し、十分に攪拌しながら脱イオン水

273部を加えて、固形分20%、pH6.4、エマルジョン粒子径0.09 μ mのエマルジョン④を得た。このものは30℃で1カ月静置してもエマルジョンの分離、沈降、粒子径の増大などは認められなかった。

【0114】(3)カチオン電着塗料の製造：上記エマルジョン④1,000部と前記製造例2で得た顔料分散物②70部とを混合し、脱イオン水136部で希釈して固形分20%、pH6.4の電着塗料浴-4を得た。

【0115】電気絶縁性パターンを有する電極基板の作成例

作成例1

大きさ200×200mm、厚さ100 μ mのポリイミドフィルムに膜厚180 μ mの銅箔を片面にラミネートした基材に、ゾンネEDUV-376(関西ペイント(株)製ネガ型電着レジスト)を膜厚10 μ mに電着塗装し、ライン/スペース=1mm/1mmの縞状パターンを有するガラス製フォトマスクをレジスト面に密着して超高压水銀灯で25mj/cm²(365nm規準)露光量で照射し、1%炭酸ソーダ水溶液で現像を行なった後、さらに高压水銀灯で300mj/cm²の露光量で照射して電極基板-1を得た。

【0116】作成例2

大きさ200×200mm、厚さ0.5mmのステンレス板に電極基板-1と全く同様な方法で膜厚20 μ mの電着レジスト膜を形成した後、ライン/スペース=50/50 μ mのポジ型解像力パターンを有するフォトマスクを使用する以外は作成例1と同様に露光現像処理を行ない電極基板-2を得た。

【0117】実施例1

合成例1で得たOPS-1の溶液をメタノール/水=1/1(容量比)で固形分1%になるように希釈した溶液に作成例1で得た電極基板-1を浸漬し、30cm/分の速度で溶液中より引き上げ、次いで130℃、30分乾燥して全面にオルガノポリシロキサン膜を形成した。膜厚は約0.1 μ mであった。次いで該電極基板を電着塗料浴-1に浸漬、電極基板を陰極、対極を陽極として250Vで3分間通電した後引き上げて水洗し、次いで80℃、10分間乾燥した。得られた電着膜の膜厚は13 μ mであった。かくして基板の導電性パターン部に粘着塗膜層が形成され、次いでその面に200×200mm、厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)を載置した後、加熱型加圧機で100℃、1分、圧力100kg/cm²で圧着した後、圧力を常温に戻し室温まで冷却後電極基板から引き剥がしてフィルム上への転写を行なった。次いで転写フィルムを160℃で30分間加熱して粘着性塗膜層パターンを硬化させた。

【0118】実施例2、3及び比較例1

実施例1において、電着塗料浴として後記表1に示す電着塗料浴を使用する以外は実施例1と同様にしてフィル

ム上に硬化した粘着性塗膜層パターンを得た。各実施例及び比較例において、粘着性塗膜層パターンの転写性、硬化後の粘着性塗膜層の表面の平滑性、ピンホールの有無を調査した。その結果を後記表1に示す。

【0119】試験方法

転写性：フィルム上に粘着性塗膜層を転写した際に、転写されない粘着性塗膜層が電極基板上に残存するか否かを目視評価した。

○：粘着性塗膜層の残存がなく良好

△：粘着性塗膜層の残存があるが10%未満（面積）である

×：粘着性塗膜層の残存が10%以上（面積）である

平滑性：転写した粘着性塗膜層を硬化させた後の塗膜層表面の平滑性を目視評価した。

○：平滑性が良好である

×：細かい凹凸、ピンホールなどにより平滑性が損われている

ピンホール：転写した粘着性塗膜層を硬化させた後の塗膜層について、硬化時におけるガスの抜けによるピンホ

表1

例 記	実 施 例			比 較 例
	1	2	3	1
電着塗料浴 種類	電着塗料浴-1	電着塗料浴-2	電着塗料浴-3	電着塗料浴-4
粘着性塗膜層膜厚 (μm)	13	14	13	15
転 写 性	○	○	○	△
試 平 滑 性	○	○	○	×
試 平 滑 性	○	○	○	×
鉛 筆 硬 度	3H	3H	B	3H
耐 溶 剤 性	○	○	○	○

【0123】実施例4

合成例2で得たOPS-2の溶液1,000部にα,α-ジメトキシ-α-フェニルアセトフェノン3部を混合した溶液にエチルセロソルブ/メタノール1/1（容量比）を加え固形分10%になるように希釈し、スプレー法で乾燥膜厚が1μmになるように作成例2で得た絶縁性パターンを有する電極基板-2の面に塗布し、80℃、10分間予備乾燥した後高圧水銀灯で露光量300mJ/cm²の照射を行ないオルガノポリシロキサン皮膜を形成させた。次いでこの剥離層を形成した基板を銅メッキ浴中に浸漬し銅メッキを行なって厚さ10μmの銅メッキ層をパターン状に形成した。

【0124】次いで上記メッキを施した基板を電着塗料浴-1の浴中に浸漬し、基板を陰極、対極を陽極として250V、3分間通電した後、電着塗料浴から引き上げ80℃、10分間水切り乾燥を行なった。得られた電着膜の膜厚は13μmであった。粘着性塗膜層を有する該基板面上に膜厚50μmのポリイミドフィルムを載置し※50

*ールの有無を背面から光を当て、その透過光により目視評価した。

○：ピンホールがなく良好

×：ガスの抜けによるピンホールが多くみられる

【0120】また各例で使用した各電着塗料浴にブリキ板を浸漬し、250Vで3分間カチオン電着を行ない、水洗し、160℃で30分間硬化させた後の塗膜の鉛筆硬度及び耐溶剤性を調査した。その結果を表1に示す。

【0121】鉛筆硬度：JIS K5400 8.4.2（1990）に規定する鉛筆引っかかり試験を行なった。塗膜の破れによる評価を行なった。

耐溶剤性：メチルエチルケトンに浸み込ませたガーゼにて塗膜表面に約4kg/cm²の圧力をかけながら長さ5cmの間を往復してこする。ブリキ板表面が見えるまでの往復回数を記録する。50往復してもブリキ板表面が見えない場合、良好（○）とする。

【0122】

【表1】

※た後、加熱型加圧機で100℃、1分、圧力100kg/cm²で圧着した後圧力を常温に戻し室温まで冷却後電極基板から引き剥がしてフィルム上への粘着性塗膜層及び銅メッキ層の転写を行なった。次いで転写フィルムを160℃で30分間加熱して粘着性塗膜層パターンを硬化させた。

【0125】実施例5、6及び比較例2

実施例4において、電着塗料浴として後記表2に示す電着塗料浴を使用する以外は実施例4と同様にしてフィルム上に硬化した粘着性塗膜層パターン及び銅メッキ層を得た。実施例4～6及び比較例2において、銅メッキ層の転写性及び転写された銅メッキパターンの乱れについて調査した。その試験結果を後記表2に示す。

【0126】試験方法

銅メッキ層の転写性：フィルム上に転写した際に、転写されない銅メッキ層が電極基板上に残存するか否かを目視評価した。

○：銅メッキ層の残存がなく良好

△：銅メッキ層又は粘着性塗膜層の残存があるが10%未満（面積）である

×：銅メッキ層又は粘着性塗膜層の残存が10%以上（面積）である

銅メッキパターンの乱れ：粘着性塗膜層を加熱硬化後の銅メッキパターンの曲がりについて評価した。

*○：曲がりか認められず銅メッキパターンがショートせず良好

×：曲がりにより銅メッキパターンのショートが見られる

【0127】

【表2】

表2

例 証	実 施 例			比 較 例
	4	5	6	2
電着塗料浴 種類	電着塗料浴-1	電着塗料浴-2	電着塗料浴-3	電着塗料浴-4
粘着性塗膜層厚 (μm)	13	14	13	15
試 験 項 目				
銅メッキ層の転写性	○	○	○	△
銅メッキパターンの乱れ	○	○	○	×

【0128】

【発明の効果】本発明の方法を従来技術からなるパターン形成方法と比較すると、一般印刷法では画線の形成精度が悪く微細画線の形成が不可能なのに対し、本発明の方法によれば容易且つ精密微細に形成が可能になる。またフォトリソ法では一つのパターンを形成する毎に感光性樹脂の塗布・パターン露光・現像・熱処理等の複雑な長い工程が必要であるが、本方法によれば一度作成した電気絶縁性パターンを有する電極基板を用いて印刷と同様に、粘着性塗膜層の電着と転写を繰り返すことのみでフォトリソ法と同等の精密微細なパターンを形成でき、また硬化時の粘着性塗膜層の収縮及び低分子揮散成分によるパターンの欠陥が生じないことにより簡単な短い工程で、歩留まりよく、低コストで高密度高精度パターンを高い信頼性で得ることができる。また従来技術の電着塗装・転写法とを比較すると、本発明の法は島状パターンも支障なく形成でき、あらゆる任意のパターンを得ることができる。

【0129】本発明の方法を利用し、エッチング加工を※

20※併用して微細配線基板や薄膜半導体素子毎の電子部品、着色によって精密なパターンを持つ例えば液晶用カラーフィルターのごとき多色フィルター基板や精密配線図、超マイクロパターン、多層プリント配線板等を安価に製作することができる。また金属薄板からなるカラーTV用シャドウマスクや半導体実装用のリードフレーム板製造等のエッチングレジスト形成もできる。

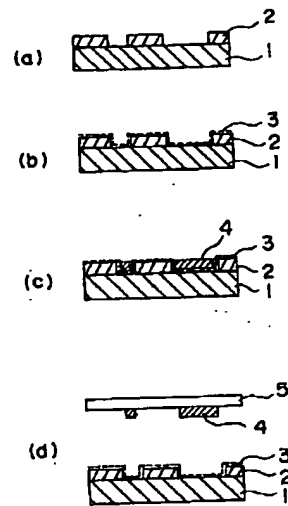
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、本発明におけるパターン形成方法の一態様を示す概略モデル断面図である。本図は、剥離剤としてオルガノポリシロキサンを用いる工程断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性基板
- 2 電気絶縁性・非粘着性逆パターン層
- 3 ポリシロキサン皮膜
- 4 粘着性塗膜層
- 5 転写用基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 川合 研三郎
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号
大日本印刷株式会社内